

Z
N 2016

純鉄杂质元素分析

(各协作分析单位方法汇编)

請
批
交
評
換

纯铁微量分析经验交流会会务组

I

毛主席語录

路线是个纲，纲举目张。

政治上思想上的路线正确与否是决定一切的。

政治和经济的统一，政治和技术的统一，这是毫无疑义的，年年如此，永远如此。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

团结起来，争取更大的胜利。

TF591

前 言

在党的“九大”团结胜利的旗帜指引下，国内各有关协作分析单位，遵照毛主席关于“**艰苦奋斗**”、“**自力更生**”的伟大教导，发扬了“一不怕苦、二不怕死”的彻底革命精神，日以继夜地为太钢研制的高纯度纯铁做了微量杂质元素的鉴定分析，及时地完成了分析任务，为我们伟大领袖毛主席和社会主义祖国争了光。

十月份，冶金部情报标准研究所，召集各有关单位在太钢开会，对上述微量杂质元素的标准值进行了商定，并广泛地交流了分析经验，会议委托太钢将各单位的分析方法汇编成册，加以分发。

本汇编共分化学、光谱、及电解液分析三部分，内容是按照各单位原稿复制的，但由于时间仓促，工作人员水平有限，编印中肯定还有许多不妥或错误之处，请予批评指正。

纯铁微量分析经验交流会会务组

一九七一年十一月



A 841576

目 录

第一部分 化 学 分 析

一、硅的测定.....	(1)
二、锰的测定.....	(6)
三、硫的测定.....	(9)
四、磷的测定.....	(12)
五、Cu、Co、Ni和Pb的测定.....	(16)
六、铝的测定.....	(22)
七、镍的测定.....	(27)
八、钴的测定.....	(30)
九、铬的测定(钒).....	(33)
十、钼的测定.....	(41)
十一、碳的测定.....	(45)
十二、铈的测定.....	(46)
十三、锡的测定.....	(48)
十四、铈的测定.....	(50)
十五、砷的测定.....	(52)

第二部分 化学光谱分析

一、杂质元素的测定.....	(55)
二、硅的测定.....	(64)

第三部分 电 解 液 分 析

铁的测定.....	(65)
H ⁺ 的测定.....	(68)
总Cl根的测定.....	(69)
Na的测定.....	(71)
硫酸根离子的测定.....	(73)
Cu ⁺⁺ 的测定.....	(74)
Co的测定.....	(77)
Ni的测定.....	(79)

第一部分 化学分析

一 硅的测定(甲)

一、方法要点:

大量的铁用铜铁试剂——氯仿分离，少量的硅，使其在一定的酸度下，络合成硅钼黄，然后用正丁醇萃取富集，还原成硅钼兰，借以进行比色测定。

二、试剂:

- 1、混合酸: 85ml H_2O 中, 加 H_2SO_4 11ml、 HNO_3 4ml。
- 2、铜铁试剂: (北京试剂厂出品化学纯, 试剂颜色以洁白为佳, 如变黄不能使用)。
- 3、氯仿: 分析纯
- 4、钼酸铵: 6% 分析纯
- 5、草酸: 4% 分析纯
- 6、硫酸: 1:1 优级纯
- 7、正丁醇: 分析纯
- 8、还原剂: 每100ml 0.2%的硫酸亚铁铵溶液中, 含有4g抗坏血酸。
- 9、硅标准溶液:
甲液: 400 γ /ml, 称0.4276g灼烧过的光谱纯 SiO_2 , 加入4g无水碳酸钠(GR)于铂坩埚中熔融后, 脱于水中, 稀至500ml。
乙液: 40 γ /ml, 吸甲液50ml, 稀至500ml。
丙液: 4 γ /ml, 吸乙液50ml, 稀至500ml容量瓶中, 摇匀, 并立即移入塑料瓶中贮存。

三、分析方法:

称取试样0.1g于铂坩埚中, (或瓷坩埚中)加混合酸3ml, 低温溶介。煮沸赶去氮化物, 移入分液漏斗中, 加铜铁试剂1.2g, 瓶口沾附物用水冲洗。稍加摇动, 加氯仿15ml。激烈震荡2分钟。迅速弃去有机层, 稍加摇动, 继续弃去有机层(弃液时, 需保存少许残留)。加氯仿5ml, 震荡30秒, 静置分层后, 弃去有机层, (弃液时操作同上)。最后用2ml左右氯仿再洗涤一次, 弃去有机层。调节溶液体积至25ml(室温低于30°C加近沸的水)。摇匀后, 弃尽可能残留的有机物, 加钼酸铵5ml, 震荡片刻, 静置10分钟以上, 加草酸5ml, 硫酸10ml, 正丁醇10ml, 震荡1分钟, 分层后, 弃去水层, 加还原剂5ml, 震荡30秒, 静置5分钟后, 弃去水层, 再加正丁醇5ml摇匀。用72型光电分光光度计波长为700 $m\mu$, 3cm比色皿, 以试剂按条件操作作为空白, 测定消光值。

四、标准曲线的绘制:

吸取混合酸3ml, 于60ml分液漏斗中, 分别加入0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0ml 内标液, 调节体积至25ml (室温低于30°C加近沸的水)。按试样显色操作条件, 再带相应的硅含量标钢, 绘制标准曲线。

五、附注:

- 1、所用试剂纯度尽可能高, 并全部配制在塑料试剂瓶中, 所用的蒸馏水, 须用常用的蒸馏水进行二次树脂交换后的水。
- 2、第一次萃取分离后, 应迅速弃去有机层, 因为少量的 HNO_3 可能影响分离, 因此分离须逐个进行。
- 3、温度对显色有很大影响, 要求尽量一致。
- 4、调节体积的近沸水, 不能使用玻璃器皿加热而应用铂金皿和瓷皿。

硅 的 测 定 (乙)

一、试剂:

- 1、硫酸: 5:95
- 2、硝酸: 1:2
- 3、尿素: 5% 当天配制。
- 4、钼酸铵: 8.5%
- 5、草酸: 10%
- 6、硫酸亚铁铵: 6%, 每100ml中加硫酸(1:1) 6滴, 当天配制。

二、分析方法:

称0.5g试样于塑料杯中, 加硫酸25ml, 硝酸8ml, 在水浴中加热。溶毕, 冷却后, 加尿素10ml, 移入50ml容量瓶中, 稀释至刻度, 取10ml 2份。

显色液: 加钼酸铵10ml, 静置10分钟后加草酸15ml摇匀, 1分钟后, 加硫酸亚铁铵5ml。

空白液: 加草酸15ml, 钼酸铵10ml, 硫酸亚铁铵5ml。

以空白溶液为参比液, 用波长750m μ 或700m μ , 5Cm或3Cm比色皿比色。

三、标准曲线绘制:

称硫酸高铁铵43g, 于塑料杯中, 加硫酸100ml, 硝酸(1:2)80ml, 尿素100ml, 溶毕, 移入500ml容量瓶中, 稀至刻度。

另称0.5g低硅标样(材206, 0.144%Si) 按方法溶样稀释至50ml。

取硫酸高铁铵溶液, 10ml, 9.5ml, 9ml, 8.5ml各二份, 分别加入低硅标样溶液0.00ml, 0.5ml, 1ml, 1.5ml, 按上方法显色。

四、附注:

- 1、由于显色液与空白液在放置时间久后, 黄色加深, 因此显色液与空白液同时操作。
- 2、所有试剂均配在塑料瓶中。
- 3、所用水均为离子交换水, 并贮于塑料瓶中。
- 4、所用硫酸高铁铵, 需经鉴定无硅。

硅 的 测 定 (丙)

一、方法要点:

试样以硝硫混合酸溶介, 吸取部分母液, 亚铁还原, 硅钼兰比色法。

二、试剂:

- 1、混合酸: 900ml水中, 加入50ml浓硫酸及50ml浓硝酸。
- 2、草酸溶液: 5%。
- 3、钼酸铵溶液: 15%, 取15克钼酸铵溶于100ml水中, 过滤后使用。
- 4、硫酸亚铁铵: 5%, 取5克硫酸亚铁铵, 溶于100ml水中, 加6滴1:1硫酸。

三、分析方法:

称取试样1克于烧杯中, 加入40ml混合酸加热溶介后。滴加浓硝酸0.6ml, 煮沸, 驱除氮氧化物, 冷却后, 移入50ml容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。干过滤, 取10ml滤液两份, 分别放入50ml容量瓶中。

着色液: 加10ml钼酸铵溶液, 放置20分钟(冬天放置30分钟)后, 加入20ml草酸溶液, 待沉淀溶介后加入5ml亚铁溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。

空白溶液: 加入20ml草酸溶液, 10ml钼酸铵溶液及5ml亚铁溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。

72型光电分光光度计, 620m μ , 3Cm比色皿, 以空白为参比液, 测其消光值。从标准曲线查其硅含量。

四、附注:

- 1、各项试剂均须配制在塑料瓶中。
- 2、注意交换水的质量, 同时使用同一瓶水作试验。避免影响空白。
- 3、曲线以标样绘制, 用同样方法处理。

标样号: 天冶68—1—1 [#]	Si: 0.002%
鞍钢6426 [#]	Si: 0.0037%
鞍钢6423 [#]	Si: 0.0067%

- 4、着色液加草酸后, 要充分摇匀, 使沉淀溶介后, 再加入亚铁溶液。

硅 的 测 定 (丁)

一、方法要点:

试样在微酸性溶液中, 生成之硅酸与钼酸铵形成硅钼络合物, 然后在草酸存在下, 用亚铁还原, 硅钼酸呈兰色, 测其光密度。

二、试剂:

- 1、硫酸: 2:9
- 2、H₂O₂: 1:2

3、鉬酸鉍: 10%

4、硫酸亞鐵鉍: 2%, 称2克硫酸亞鐵鉍于含有1:9硫酸1ml的50ml水中, 并稀释至100ml。

5、草酸: 10%

6、高錳酸鉀: 4%

三、分析方法:

准确称取试样0.5克, 放在100ml锥形瓶中, 加20ml 1:9硫酸, 低温溶介, 避免蒸干, 用4%高錳酸鉀滴加氧化至有棕色沉淀生成为止, 再加1:2H₂O₂使沉淀恰好溶介, 煮沸除尽双氧水, 冷却, 移至50ml容量瓶中, 摇匀, 稀至刻度。吸取10ml二份, 分别放入50ml容量瓶中。

试液于上述容量瓶中, 加10%鉬酸鉍10ml (从中间加入) 混匀, 室温静置20分钟加10%草酸20ml (沿瓶壁加入) 溶介硅鉬黄后, 立即加入2%硫酸亞鐵鉍5ml, 稀至刻度混匀, 放置50分钟比色, 72型光电分光光度计, 波长为660mμ, 3Cm比色皿。

空白液: 于另一50ml容量瓶中, 加10%草酸20ml、10%鉬酸鉍10ml、2%硫酸亞鐵鉍5ml稀至刻度, 混匀, 放置50分钟比色。

四、附注:

- 1、从试剂配制到全部操作作用的是二次蒸馏水。
- 2、所用试剂要特纯。
- 3、标准曲线采用标钢, 以同样的操作方法绘制曲线。(标钢采用的是英标149/2, 260/2, 及我院出的178—2)
- 4、在溶介时, 碳化物不易破坏, 可滴加稀H₂O₂。

硅的测定(戊)

(0.001~0.0001%Si)

一、方法要点:

试样经混酸溶解, 高錳酸鉀氧化, 用铜鉄试剂分离鉄后, 在PH=1.5左右使鉬酸鉍与硅形成硅鉬杂多酸, 用正丁醇萃取, 加亚鉄还原成硅鉬兰进行消光值测定。

二、试剂:

- 1、混酸: 85ml水中, 加H₂SO₄ 11ml, HNO₃ 4ml
- 2、硫酸: 1:1
- 3、鉬酸鉍: 6%
- 4、草酸: 4%
- 5、KMnO₄: 4%
- 6、NaNO₂: 2%
- 7、还原液: 100ml水中, 含抗坏血酸4g, 硫酸亞鐵鉍0.2g。
- 8、硅标准溶液: 称0.2138g光谱纯SiO₂, 加入2g无水碳酸钠(G.R), 于鉬坩

坩中熔融后，加水溶清，稀至 500ml 容量瓶中，摇匀，并立即移入塑料瓶中贮存。1ml $\sim$ 200 γ Si

用上述溶液 稀至 1ml $\sim$ 1 γ Si

三、分析方法：

称取试样1g，加混酸 28ml，加热溶解后，滴加 KMnO_4 3~4 滴至红色浑浊出现，再滴加 NaNO_2 4~5 滴至红色消失，冷却，稀至 50ml 容量瓶中。取该液 10ml 于 150ml 分液漏斗中，加铜铁试剂 2g，三氯甲烷 15ml，震荡 3 分钟，立即弃去下层有机相，再加三氯甲烷 5ml 震荡 30 秒，弃去有机相，再加三氯甲烷 2ml，稍摇动，弃去有机相，加热水（约 80℃）20ml，钼酸铵 5ml，静置 10 分钟，加草酸 5ml，1:1 H_2SO_4 10ml，正丁醇 10ml 震荡 1 分半钟。弃去下层水相，加还原液 5ml，摇振 30 秒，静置 5 分钟，弃去水相，加正丁醇 10ml 摇匀，于 72 型光电分光光度计波长 680 μ ，3 公分比色皿，进行消光值测定。（随试样同条件带空白）

四、标准曲线绘制：

于分液漏斗中，分别加标准液（1ml=1 γ Si）0，0.5，1.0，1.5，2ml，分别加混酸 2ml，加水使体积为 5ml，加热水 20ml，钼酸铵 5ml，静置 10 分钟，加草酸 5ml，1:1 H_2SO_4 10ml，正丁醇 10ml，震荡 1 分半钟，分层后弃去水相，加还原液 5ml，震荡 30 秒，静置 5 分钟，弃去水相，加正丁醇 10ml，摇匀，于 72 型光电分光光度计，波长 680 μ ，3 公分比色皿，进行消光值测定绘制标准曲线。

二 锰的测定(甲)

一、方法要点:

在6~8M盐酸介质中,以甲基异丁基酮萃取分离除去铁等,用过碘酸盐将锰氧化成高锰酸而进行比色测定。

二、试剂:

- 1、盐 酸: 比重1.19; 10:6溶液
- 2、硝 酸: 比重1.42
- 3、硫 酸: 比重1.84
- 4、磷 酸: 比重1.69
- 5、焦硫酸钠: 5%水溶液
- 6、过碘酸钾: 固体
- 7、甲基异丁基酮

三、分析方法:

称取试样(含锰量10~40%)置于150毫升烧杯中,加盐酸25毫升溶介,滴加硝酸氧化,冷却,将溶液移入100毫升分液漏斗中,以10:6盐酸洗涤烧杯数次,使溶液体积为40~50毫升,加甲基异丁基酮40~50毫升振荡30秒钟,静置分层后,将下层水相移入另一分液漏斗中,再加40~50毫升甲基异丁基酮重复萃取一次,将水相移入原烧杯,加1.5~2毫升浓硫酸,加热蒸发至冒硫酸烟,冷却后,加0.5毫升浓硫酸,15毫升水,5毫升5%焦硫酸钠溶液,加热至80~90℃,加入0.5克过碘酸钾,于80~90℃保温30分钟,冷却,移入25毫升容量瓶中,以水稀至刻度,摇匀,以3厘米比色皿,以试剂空白为对比溶液,于波长530毫微米处测定消光值,由标准曲线查得锰含量。

四、标准曲线绘制:

取锰标液5,10,20,30,40微克,加浓硫酸1.5~2毫升,浓磷酸0.5毫升,水15毫升,5%焦硫酸钠5毫升,以下同分析手续处理,测定消光值,绘制标准曲线。

锰的测定(乙)

一、试剂:

- 1、混合酸: 硝酸银1g溶介于500ml水中,加硫酸25ml,磷酸30ml,硝酸30ml用水稀释至1升。
- 2、高硫酸铵: 15%,配置不超过2~3日
- 3、锰标准溶液: 用电解锰和高锰酸配制,1ml~5% Mn
- 4、乙醚:
- 5、盐酸: 6N; 比重1.19
- 6、H₂O₂: 3%

二、分析方法:

称样2g于250ml烧杯中，加20ml比重1.19HCl，分数次滴加入H₂O₂至溶解（约20ml），煮沸除去H₂O₂，以（6N）HCl 20ml 洗入125ml分液漏斗中，再以20ml HCl（6N）洗涤烧杯，并入分液漏斗中，加入乙醚50ml，震荡一分钟，分层后将水相放入原烧杯中，蒸至近干，加HCl（6N）10ml再加20mlHCl（6N）洗涤烧杯，并入分液漏斗中，加乙醚30ml萃取，将水相放入原烧杯中，蒸至近干，加过氯酸2ml，加热至冒白烟，冷却，加磷酸15ml，高硫酸铵5ml，煮沸1分钟，稀释至25ml将显色液置于比色皿中，剩余溶液中滴加5% EDTA至红色消失，作比较液进行比色，55S滤光片，5Cm比色皿，测定消光值。

三、附注：标准曲线用锰标液，取0、1、2、3、4 ml与试样同样操作。

锰的测定(丙)

称取试样4g，以浓硝酸溶介，加入20mlHClO₄蒸至冒烟，近干，冷却后，用7NHCl稀至50ml容量瓶中，摇匀。吸取25ml，于60ml分液漏斗内，加M2BK25ml，震荡一分钟（与测Al、Cu条件一样分离铁），水相放入100ml三角烧瓶中（剩余25ml也按上述手续分离铁后，一齐并入100ml三角烧瓶中），加热蒸至体积25ml左右，冷却，转入60ml分液漏斗中，再按上述条件分离铁后，水相放入原100ml三角瓶中，加热蒸至近干，加入HClO₄—H₃PO₄（110mlHClO₄加H₃PO₄ 30ml、水10ml）15ml，蒸至过氯酸冒烟，取下冷却后，加水20ml，加0.1克过碘酸钾，摇匀，煮沸一分钟，取下静置后，冷却至室温，移入25ml容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀后，注入3公分比色皿中，剩下发色液用NaNO₂还原作空白，用72型光电分光光度计，波长530mμ比色。测定消光值。

标准曲线绘制：取锰标液数份按上述条件操作绘制曲线。

锰的测定(丁)

一、方法要点：

试样王水溶解，蒸发至近干，在6N盐酸溶液中用乙醚萃取除去大量Fe⁺⁺⁺离子，在磷硫酸酸中用过碘酸钾氧化使锰成高价进行比色。

二、试剂：

- | | |
|---------------|-----------|
| 1、乙醚 | 2、王水 |
| 3、硫酸磷酸混合液：1：1 | 4、过碘酸钾：固体 |
| 5、亚硫酸钠：20% | 6、硫酸：1：1 |
| 7、硝酸：1：3 | 8、盐酸：6N |
| 9、锰标准溶液： | |

称取0.284克KMnO₄溶于水中，加10ml硫酸（1：1）及少量亚硫酸钠使溶液呈无色，蒸至冒三氧化硫白烟，冷却后，将溶液移至1升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀1ml~0.1mgMn，为甲液。

锰标准溶液（乙）：吸取标液（甲）25ml于500ml容量瓶中用水稀至刻度摇匀1ml~0.005mgMn。

三、分析方法:

称取试样 5 克(称准至 0.001 克)于 250ml 烧杯中,加 30~40ml 王水溶解,蒸至近干,取下冷却,加入 40ml HCl (6N) 使盐类溶解,冷却,将溶液移入 250ml 分液漏斗中,用 20ml HCl (6N) 洗涤烧杯合并于分液漏斗中,加 120ml 乙醚充分震荡 1~2 分钟,静置分层后弃去有机相,再反复萃取一次,取水相蒸至近干,加 20ml HCl (6N) 溶解、冷却、用 10ml HCl (6N) 洗涤烧杯,合并于 250ml 分液漏斗中,加乙醚 60ml 充分震荡 1~2 分钟,静置分层,弃去有机层,再反复萃取一次,取水相于 250ml 烧杯中,微热除去残余的乙醚,加入高氯酸 2.5ml,使蒸发冒浓厚的白烟,冷却,加 1:3 HNO₃ 30ml,硫磷混合酸 5ml,加热至沸后,加过碘酸钾 0.5 克并继续煮沸 1 分钟,在低温处保温 15—20 分钟,冷却移入 50ml 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀,以水为空白,用 3Cm 比色皿,波长 530m μ 测其消光值。

标准曲线绘制:

取 0、1、3、5、7、9 微克 Mn 标液于 250ml 烧杯中,按试样测定步骤同样的条件试剂显色测定消光值。

四、附注:

- 1、锰含量稍高时可减少取样量
- 2、标准锰溶液如有光谱纯金属锰配制最好
- 3、萃取 Fe³⁺ 亦可用醋酸乙酯
- 4、平行测定结果,相对误差不大于 20%

三 硫 的 测 定 (甲)

(重量法)

一、方法要点:

试样以王水溶解高氯酸冒烟, 驱尽氯根、硝酸根并把铬氧化成六价。通过氧化铝色层柱, 所有阳离子都通过色层柱, 硫酸根及磷酸根定量吸附在阴离子交换柱氧化铝上, 然后利用氢氧化铵溶液洗涤以取代出硫酸根, 最后用氯化钡沉淀, 以硫酸钡形式称重。对硫酸钡的溶解度用经验公式校正。

二、试剂及仪器:

色层分离用的吸附剂: 将色层分离用的氧化铝先浸入于1M盐酸1小时, 然后过滤, 并用水洗净, 在120~140℃下烘10小时备用。

色层交换柱: 用玻璃吹制或以滴定管代替, 充装法与一般相同, 要求将氧化铝(150~200筛目)充装成直径10.5毫米, 高为6~8厘米。使用前以1M盐酸50毫升、水50毫升, 1M氢氧化铵50毫升通过色层柱, 再以0.1M氢氧化铵40毫升通过色层柱并收集于100毫升烧杯内, 加氯化钡溶液, 如经10小时后仍没有发现硫酸钡沉淀即可备用。

1、盐酸: GR、比重1.19、1M、1:20。

2、硝酸: GR、比重1.42。

3、高氯酸: GR、60~70%, (如含硫量高时, 通过色层柱后再用)。

4、冰醋酸: GR

5、过氧化氢: GR30%

6、氨水: GR、1M、0.1M。

7、硫酸标准溶液: 1毫升相当于0.74毫克硫酸根, $N=0.015$, 此溶液用氢氧化钠标定, 而后者再以苯二甲酸氢钾基准物质标定。

三、经验公式:

利用两份不同量硫酸标准溶液加入到25毫升底液内(19克氯化铵, 20毫升盐酸(1:1), 40毫升冰醋酸, 通过色层柱, 用水稀至1升), 再以氯化钡沉淀, 硫酸钡称量, 按方程式:

$$Y = a + bX$$

解出a和b的未知数。Y是硫酸根的真值, X是用氯化钡重量法测得的 SO_4^{2-}

解得 $Y = 0.10 + 0.9928x$

以公式作为校正溶解度和其沉淀。

注: a及b数值可能在各个实验室内得出略有不同, 因此需自己求得。

四、分析方法:

称取10克试样于500毫升烧杯内, 加入0.2克氯酸钾, 15毫升浓硝酸, 然后分次慢慢加入45毫升浓盐酸, 加热溶解, 加入50毫升高氯酸, 冒烟, 待铬氧化再持续10分钟, 冷却, 用100毫升水溶解盐类, 冷至室温。

将备用之色层柱先用1:20盐酸10~15毫升通过,接着倒入试液,流速控制在10毫升/分,溶液全部通过后分别以1:20盐酸50毫升和水30毫升洗涤通过色层,将滤液弃去,然后用1M氢氧化钡5毫升和0.1M氢氧化钡40毫升洗脱吸附在氧化铝上的硫酸根,把钡性溶液收集于100毫升烧杯中,加1滴甲基红,滴加1:1盐酸中和并过量0.5毫升,再加入毫升冰醋酸和5滴过氧化氢,待兰色退去后,加热煮沸,并用10%氯化钡溶液5毫升沉淀硫酸钡,搅拌至有沉淀出现,静置用致密滤纸过滤,以0.01M硝酸钡洗涤至氯离子消失时为止,沉淀在铂坩锅中灰化,800℃下灼烧,取出冷却至恒重在十万分之一天平上称量。以经验公式校正后计算硫之含量。

$$S\% = \frac{\text{净重BaSO}_4 \times 0.1374}{\text{试样重}} \times 100$$

五、附注:

做试样时,需做空白。

硫的测定

(比色法)

一、方法要点:

试样用酸溶解,高氯酸冒烟,经氧化铝色层分离后,硫酸根用氯再酸钡沉淀,游离出氯再酸在波长516mμ测定出氯再酸浓度,计算硫含量。

二、试剂及仪器:

关于色层氧化铝制备及色层柱的充装见一重量法。

氯再酸钡之制备:称0.5克氯再酸溶于500毫升水中,过滤。称25克氯化钡溶于500毫升水中。两种溶液不断搅拌混合,放置过夜,用倾泻法洗至无氯离子反应。再用乙醇洗三次,在60℃烘箱中烘干1小时。

醋酸钠缓冲液:6.8克醋酸钠溶于500毫升水中,加入1M醋酸25毫升混合,使PH为4.6。

盐酸羟胺溶液:5%

磷酸、磷酸二氢钾缓冲溶液:称2.7克磷酸二氢钾溶于12毫升浓磷酸中。

三、分析方法:

称试样5克,加0.2克氯酸钾,加20毫升王水,加热溶解后,加高氯酸20毫升,以下照重量法进行冒烟,色层分离,将取得的氢性硫酸根溶液加热蒸发至体积在9毫升以下,用致密滤纸过滤,用少量水洗涤烧杯及滤纸,再蒸发至9毫升以下,用1:1盐酸中和并过量1滴,加入5%盐酸羟胺3滴煮沸,冷却用5%氢氧化钠中和至PH为4左右,使体积准确为9毫升,加入1毫升醋酸钠缓冲液,10毫升乙醇,摇匀,加入氯再酸钡约0.2克,不断震荡后,放置20分钟,用干滤纸过滤溶液于3公分比色皿中,加入5滴磷酸——磷酸二氢钾缓冲液,充分混匀,于波长516mμ测定消光值,由标准曲线查得含量。

四、标准曲线的绘制:

取硫标准溶液(每毫升含硫酸根50%)。称取硫酸钾0.0454克溶于水中,稀至500毫

升，取1；2；3；4；5毫升，用水稀至9毫升，加醋酸钠缓冲液1毫升，乙醇10毫升，氯钼酸钼0.2克，不断震荡后，放置20分钟，以下照分析方法进行测定消光值，绘制标准曲线。

五、附注：

1、水一律用蒸馏水。

2、随试样带空白：标准曲线要做试剂空白。

硫 的 测 定

(燃烧——比色法)

燃烧温度：1250~1300°C

助熔剂： V_2O_5 (NH_4VO_3 于500°C~600°C处理)

称样：0.5克

氧气流：2.5升/分

燃烧时间：2分钟

吸收溶液：1g淀粉溶于热沸水中，冷却后加KI 2g 0.01N H_2SO_4 ml 稀释至约1000ml 加碘溶液 (0.01N) 以水稀释至1000毫升。

波长660m μ 3 Cm比色皿

吸收液：50ml

曲线：称含0.005% 硫标钢 0.05克，0.1克，0.15克，0.20克，0.25克，0.3克按上述条件燃烧

应用：波长660m μ 3 公分比色皿

注：曲线与一般比色曲线相反。

四 磷 的 测 定 (甲)

一、方法要点:

在酸度为0.8—1.2N的硝酸介质中磷〔五价〕与钼酸铵所生成的磷钼杂多酸用三氯甲烷——正丁醇混合剂萃取,然后用二氯化锡反萃取进入水相,进行比色测定。大量铁予先用甲基异丁基酮萃取除去。

二、试剂:

- 1、甲基异丁基酮。
- 2、正丁醇——三氯甲烷混合液: 1:3: 取一份正丁醇与三份三氯甲烷混合。
- 3、钼酸铵: 10%水溶液, 溶液混浊必须过滤后使用。
- 4、硝酸: 1:3溶液。浓硝酸(比重1.42)煮沸赶尽氮的氧化物之后再使用。
- 5、二氯化锡: 1%, 1克二氯化锡加8毫升浓盐酸溶介后, 以水稀释至100毫升。
- 6、硝酸: (比重1.42); 盐酸(比重1.19); 高氯酸: 均需采用一级试剂。

三、分析方法:

称取试样2克, 加2毫升硝酸, 15毫升浓盐酸溶样, 试样溶解后, 加5毫升高氯酸冒烟数分钟, 加盐酸(浓)15毫升溶介铁盐, 转移入60毫升分液漏斗中, 用少量水吹洗原锥形瓶三次, 加甲基异丁基酮25毫升, 摇100次左右, 分层后, 取水相于原锥形瓶中, 加3—5毫升硝酸, 蒸干, 加1:3硝酸15毫升, 转移入100毫升分液漏斗中, 用水稀释至43毫升左右, 加正丁醇——三氯甲烷混合液20毫升, 钼酸铵溶液10毫升, 震荡约40秒, 分层后, 将有机相转移入另一个60毫升分液漏斗中, (予先装有15毫升二氯化锡溶液), 震荡15秒(上下约20次), 分层后, 水相放入3公分比色皿中, 波长620毫微米, 水为空白, 测定消光值。

四、标准曲线绘制:

取含磷量不同的纯铁标样2克, 按上述操作进行除铁, 然后分取20%, 进行萃取比色, 绘制标准曲线。

五、附注:

可采用纯磷液(KH_2PO_4)做曲线, 但甲基异丁基酮除铁最好萃取二至三次。

磷 的 测 定 (乙)

一、试剂:

- 1、酸性钼酸铵溶液: 5%: 称取干燥过的钼酸铵25g, 溶于200ml水中, 将溶液倒入1:3硝酸200ml中, 搅匀稀释至500ml, 贮于塑料杯中。
- 2、磷标准溶液: 称取 NaH_2PO_4 0.4584g (或 KH_2PO_4 0.4394g) 溶解于水中, 加硝酸5ml, 移于容量瓶中, 稀释至1升(1ml $\sim$ 0.1mgP), 取此溶液再稀释10倍使用(1ml $\sim$ 10 μ P)。

3、氯化亚锡溶液：称取 SnCl_2 1g溶于15ml浓 HCl 中，加水85ml，抗坏血酸1.5g，摇匀，使溶液配置后可以使用3~4日。

二、分析方法：

标准曲线的绘制：

吸取磷标准液：0.5、1、2、3ml (5~30微克P) 置于60ml分液漏斗中，加1:10的酸性钼酸铵溶液3ml，用吸液管加乙酸丁酯10ml，震荡一分钟，放置分层，弃去水相，于有机层中加盐酸溶液10ml震荡数分钟，放置分层，弃去水相，于有机层中滴加 SnCl_2 溶液1~2ml并旋转摇动分液漏斗，使磷钼络离子还原为钼兰，弃去水层，用刻度吸液管加乙醇1ml旋转摇动分液漏斗（不要震荡）（加乙醇，使有机相清晰稳定性增加）此时水珠凝聚下沉，将色液倒入1或2Cm比色皿中，红色滤光片，测定吸光度，也可以用含磷量不同的纯铁标样绘制标准曲线。

1、普通钢：

称0.5g试样加1:3 HNO_3 25ml溶解，用 KMnO_4 氧化 NaNO_2 还原冷却后移于容量瓶中稀释至50ml。

吸取溶液5ml (含量>0.05%可吸2ml加钼酸铵3ml) 于分液漏斗中，用塑料滴管加HF1滴，（测定未知试样时不论其中是否含钒、铌、锆等干扰元素都加入HF，以免发生差错，室温低于15℃时加1:1HF1滴）加酸性钼酸铵溶液5ml，用吸液管加乙酸丁酯10ml，震荡1分钟，放置分层，按标准曲线操作测定吸光值。

2、纯铁：

称试样0.5g加1:3 HNO_3 18ml (如称1g加 HNO_3 36ml) 溶解， KMnO_4 氧化， NaNO_2 还原，冷却移入分液漏斗中用少量水洗涤锥形瓶，并入分液漏斗中，使溶液总体积为20ml (如1g加40ml)，加HF 1滴钼酸铵溶液22ml (如1g加44ml)，乙酸丁酯10ml (如1g加20ml) 萃取磷。

3、合金钢：

称取试样0.25g加王水7~8ml，加热溶解，加 HClO_4 3ml蒸发至冒白烟，将铬氧化为高价，继续冒烟约1分钟，冷却后加1:3 HNO_3 8ml，水约5ml，10% Na_2SO_3 溶液3~4ml使铬还原，煮沸驱除氧化氮，冷却，移于25ml容量瓶中，稀释至刻度，吸取溶液5ml，按上述操作显色。

试样含铌高时会水介沉淀出来，可以加HF5滴，然后于25ml容量瓶中稀释至刻度，立即移于干燥塑料杯中放置，然后吸取溶液显色，不必再加HF。

由于HF与玻璃作用，因此加HF后立即加乙酸丁酯萃取，否则HF与玻璃作用后失去掩蔽钒、铌、锆的作用。

磷 的 测 定 (丙)

一、试剂

1、红酸： $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:1$

2、盐酸： $d=1.19$

3、硝酸： $d=1.42$